Über die Veränderung, welche der Luftmörtel beim Altern erleidet.

Von Dr. **Alexander Bauer,**

suppl. Professor an der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung der mathem.-naturwissensch. Classe am 3. Februar 1859.)

Im verflossenen Jahre habe ich die Ansicht ausgesprochen [1]), dass der Kalk im Mörtel unter gewissen Umständen schon in verhältnissmässig kurzer Zeit in neutralen kohlensauren Kalk umgewandelt werde, nicht aber, wie man allgemein glaubte, diese Umwandlung nur bis zur Bildung eines Hydrocarbonates vor sich gehe.

Ich wurde damals zu dieser Ansicht geleitet durch die Untersuchung eines nur 50jährigen Mörtels von der Rothenthurmbastei zu Wien, in welchem ich nur eine sehr geringe Menge von Ätzkalk gefunden habe.

Obwohl diese Ansicht gleichzeitig durch Professor A. Vogel [2]) in München ausgesprochen wurde, so glaube ich doch in Folgendem die Untersuchung eines Mörtels mittheilen zu dürfen, in welchem der Kalk bereits vollkommen in kohlensauren Kalk umgewandelt ist, weil sich durch Vergleichung dieser Analyse mit einigen früheren, mehrere, die Theorie der Mörtelerhärtung betreffende Schlüsse ziehen lassen.

Den Mörtel, den ich zur Untersuchung verwendete, verdanke ich der Güte des Herrn Professor Dr. G. A. Kornhuber in Pressburg, welcher denselben von der Ruine Weissenstein bei St. Georgen nächst Pressburg nahm.

Das Alter desselben lässt sich nicht mit völliger Sicherheit ermitteln. Jedenfalls aber ist die Ruine als solche schon mehrere Jahrhunderte alt. Die ersten geschichtlichen Daten, welche über dieselbe

---

[1]) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. XXX. Bd., S. 226.

[2]) Dingler's polyt. Journal 147, Heft 3.

bekannt sind, reichen bis in die Zeit Béla des Vierten, Königs von Ungern, zurück.

Das äussere Ansehen dieses Mörtels zeigte, dass er neben Kalk groben Grus und feinen Sand enthielt. Seine Festigkeit war sehr gering, er war ganz in eine kreideähnliche Masse verwandelt.

Behufs der Bestimmung des groben Gruses wurden 100 Gramme des Mörtels in ein Tuch eingebunden, im Mörser zerdrückt und mittelst eines Siebes, welches auf einen Quadratzoll 196 Öffnungen hatte, abgesiebt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann nochmals gesiebt und so 24 Percente grober Grus erhalten. Zur weiteren Untersuchung wurde der ursprüngliche nicht vom groben Sand getrennte und bei 100° C. getrocknete Mörtel verwendet. Die lösliche Kieselsäure bestimmte ich sowohl in der salzsauren Lösung einer gewogenen Partie des Mörtels als auch durch Auskochen mit kohlensaurem Natron in dem beim Lösen in Salzsäure bleibenden Rückstande (Sand). In der salzsauren Lösung war die grösste Menge, nämlich 1·3 Percent, enthalten, während der Sand blos 0·08 Percent löslicher Kieselsäure enthielt. Die Alkalien wurden zusammen und zwar als Chlorverbindungen bestimmt und auf kohlensaure Salze berechnet.

Im Übrigen wurden bei der quantitativen Analyse die gewöhnlichen Methoden eingehalten und gefunden, dass 100 Theile des Mörtels enthalten:

Sand	64·20	Theile
Wasser bei 100° C.	2·90	„
Kalk	10·60	„
Magnesia	4·60	„
Kohlensäure	14·05	„
lösl. Kieselsäure	1·38	„
Eisenoxyd } Thonerde }	1·20	„
kohlensaure Alkalien	0·53	„
	99·46	Theile.

Man ersieht leicht, dass in diesem Mörtel mehr Kohlensäure vorhanden ist, als der Kalk mit Ausnahme des an die lösliche Kieselsäure gebunden gedachten Theiles bedarf, um als neutraler kohlensaurer Kalk zu erscheinen. Dieser Überschuss kann nicht einmal von der vorhandenen Menge Magnesia vollkommen gesättigt werden.

Berechnet man nämlich alle Magnesia an Kohlensäure, alle lösliche Kieselsäure an Kalk gebunden, so ergeben sich folgende Zahlen: 4·6 Theile Magnesia binden 5·06 Theile Kohlensäure, 1·38 Theile Kieselsäure binden 2·23 Theile Kalk, mithin bleiben, da 10·6 Theile Kalk vorhanden sind, 8·27 Theile Kalk übrig, welche mit 6·59 Theilen Kohlensäure sich verbinden. Da aber 14·05 Theile Kohlensäure nachgewiesen wurden, so bleibt ein Rest von 2·4 Theilen Kohlensäure. Vogel [1]) hat beim Mörtel des Karlsthurmes in München dasselbe nachgewiesen und die Ansicht ausgesprochen, dass dieser Kohlensäure-Überschuss im Mörtel durch Contactwirkung zurückgehalten wird (wie er etwas Ähnliches beim oxalsauren Zinnoxydul beobachtet hat, welches ebenfalls nach dem Glühen mehrere Procente Kohlensäure hartnäckig zurückhält).

Auffallend schien es mir, dass der Mörtel von der Burgruine Weissenstein sehr merklich alkalisch reagirte. Um mich daher auf's Directeste davon zu überzeugen, ob wirklich gar kein Ätzkalk vorhanden sei, wurde eine Partie von etwa 100 Grammen des Mörtels in einer gut schliessenden Flasche mit kaltem Wasser behandelt, dann filtrirt. Das Filtrat reagirte schwach alkalisch, durch Kohlensäure konnte jedoch keine Spur eines Niederschlages erhalten werden; auch beim nachherigen Kochen blieb die Flüssigkeit vollkommen klar.

Hierauf wurde eine andere eben so grosse gewogene Menge des Mörtels mit Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniumoxyd in wässeriger Lösung gekocht, hierauf zur Trockniss verdampft und geglüht.

Es war hierbei weder ein Entweichen von Ammoniak bemerklich, noch hatte der Mörtel an Gewicht zugenommen, und was das Wichtigste ist, nach dem Auslaugen mit Wasser konnte im Wasser kein Kalk nachgewiesen werden, was jedenfalls der Fall hätte sein müssen, wenn sich während der Erhitzung mit Chlorammonium durch vorhandenen Ätzkalk etwas Chlorcalcium gebildet hätte.

Da also kein Ätzkalk in diesem Mörtel angenommen werden kann, derselbe aber alkalisch reagirt, und zwar stärker als dass man diese Reaction dem kohlensauren Kalk zuschreiben könnte, wie ich mich durch vergleichende Versuche überzeugte, so glaube ich diese Reaction den Alkalien zuschreiben zu müssen, welche ich daher auch als kohlensaure Salze vorhanden angenommen habe.

---

[1]) A. a. O. S. 195.

Diese Ansicht findet auch in der Arbeit Kuhlmann's [1]) über hydraulischen Kalk, wobei er die Einwirkung der kieselsauren Alkalien auf kohlensauren Kalk bespricht, eine Bestätigung.

Auch wenn man dies annimmt, so ist doch der Überschuss an Kohlensäure, den ich nachgewiesen habe, nicht erklärt. Denn die 0·53 Percente kohlensaure Alkalien, die ich gefunden habe, enthalten nur 0·18 Percent Kohlensäure, es bleibt daher noch immer im Mörtel ein Überschuss von 1·87 Percenten Kohlensäure.

Ich stellte mir nun die Frage, ob denn die lösliche Kieselsäure wirklich mit dem Kalk verbunden angenommen werden kann oder ob sie nicht als solche durch die Einwirkung der Kohlensäure abgeschieden wird, so dass sie allerdings anfangs mit dem Kalke verbunden war, später aber wieder durch die fortgesetzte Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgeschieden wurde, dadurch aber auch nach und nach wieder in unlösliche Form übergeht, wodurch auch der sehr geringe Kieselsäuregehalt dieses Mörtels trotz seines hohen Alters erklärt wäre.

Erst nachdem ich mich durch einen directen Versuch überzeugt hatte, dass dem wirklich so sein könne, dass nämlich der lösliche kieselsaure Kalk wirklich von Kohlensäure zerlegt wird, fand ich in Pettenkofer's Bemerkungen zu Hopfgartner's Analyse eines englischen und eines deutschen hydraulischen Cements [2]) dass auch Fuchs dies schon bewiesen hatte.

Ich nehme desshalb an: dass die lösliche Kieselsäure in jedem Mörtel, der vollkommen mit Kohlensäure gesättigten Kalk enthält, in freiem Zustande vorhanden ist.

Die 2·23 Percent Kalk, die ich vorhin an Kieselsäure gebunden angeführt habe, brauchen 1·75 Theile Kohlensäure, um sich zu neutralem kohlensaurem Kalk zu verbinden, mithin bleibt ein Überschuss von 0·12 Percent Kohlensäure, dessen Menge bei den eingehaltenen Methoden innerhalb der Grenzen von Beobachtungsfehlern fällt.

Berechnen wir die Zusammensetzung dieses Mörtels unter den eben gemachten Voraussetzungen, so ergibt sich Folgendes:

Es sind vorhanden 10·6 Theile Kalk, welche sich verbinden mit 8·33 Theilen Kohlensäure zu 18·93 Theilen kohlensaurem Kalk.

---

[1]) Comptes rendus, December 1855.

[2]) Dingler's polyt. Journal. 113. Bd. S. 369.

Ferner verbinden sich die vorhandenen 4·6 Theile Magnesia mit 5·06 Theilen Kohlensäure zu 9·66 Theilen kohlensaurer Magnesia. Alle übrigen Berechnungen wurden schon oben angeführt.

100 Theile des Mörtels enthalten demnach:

Wasser	2·90	Theile,
groben Sand	24·00	„
feinen „	40·20	„
kohlensauren Kalk	18·93	„
kohlensaure Magnesia	9·66	„
lösliche Kieselsäure	1·38	„
Eisenoxyd und Thonerde	1·20	„
kohlensaure Alkalien	0·53	„
	99·80	Theile.

Nach Abrechnung des Sandes ergibt sich die percentische Zusammensetzung für den eigentlichen Mörtel:

Wasser	8·39	Percente,
kohlensaurer Kalk	51·86	„
kohlensaure Magnesia	27·94	„
lösliche Kieselsäure	3·98	„
Thonerde und Eisenoxyd	3·47	„
kohlensaure Alkalien	1·53	„
	97·17	Percente.

Die Analyse dieses Mörtels zeigt auch dass durch Aufnahme von Kohlensäure nicht die Festigkeit eines Mörtels zunimmt [1]), und es ist auch diese Analyse ein neuer Beweis für die Ansicht von Fuchs, dass nicht, wie viele Baumeister und Chemiker glauben, durch die Umwandlung in neutralen kohlensauren Kalk ein marmorartiges, sondern, dass vielmehr ein kreideartiges Product erhalten werde.

Wenn also die Aufnahme von Kohlensäure auch anfangs zur Festigkeit beiträgt, so bewirkt sie später das Gegentheil.

Was die Rolle der löslichen Kieselsäure im Mörtel anbelangt, so geben uns die in folgender Tabelle zusammengestellten Mörtelanalysen einen Anhaltspunkt zu deren Erklärung.

---

[1]) Siehe: Fuchs, Journal f. techn. u. ökonom. Chemie, VII. Bd. S. 142. Ferner meine Abhandlung in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. XXX. Bd.

Fundort	Bastei: Bürger-Cavalier in Wien			Rothenthurm-Bastei. Wien	Hannover	Karlsthurm	Universität	Ruine Weissenstein bei St. Georgen
						München		
Analytiker	A. Schrötter [1]			Bauer [2]	A. Vogel [3]			Bauer
Alter in Jahren	662	546	303	50				
Sand	32·50	37·00	45·30	51·42	78·65	70·5	51·89	64·20
Lösliche Kieselsäure	10·40	7·53	3·98	1·12	0·30	Spuren	0·22	1·38
Kalk	23·52	25·04	17·40	18·26	10·50	13·27	22·02	10·60
Magnesia	8·50	5·33	9·92	5·2	—	0·86	1·30	4·60
Thonerde	2·56	2·20	3·42	} 4·8	0·98	} 1·72	1·90	} 1·20
Eisenoxyd	1·56	2·08	4·25				—	
Kohlensaure Alkalien	—	—	—	—	—	—	—	0·53
Kohlensäure	16·24	18·20	10·30	18·70	7·82	11·31	19·59	14·05
Wasser	4·48	2·49	5·49	3·31	1·68	2·34	3·05	2·90
Summe	99·76	99·87	100·06	102·81	100·00	100·00	100·00	99·46

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Jahrg. 1858, S. 234.

[2]) „ „ „ „ „ „ „ „ Bd. XXX, S. 236.

[3]) Dingler's polyt. Journal 147, Heft 3, S. 190.

Wir sehen aus nebenstehender Tabelle, dass die Mörtel von der Bastei in Wien, die unter gleichen Umständen alterten, alle ziemlich viel lösliche Kieselsäure enthalten, deren Menge augenscheinlich dem Alter derselben proportional ist [1]). Ferner enthalten dieselben alle Ätzkalk, und in der Kohlensäuremenge zeigt sich gar keine Übereinstimmung mit dem Alter, ja der jüngste Mörtel von der Rothenthurmbastei enthält mehr Kohlensäure als alle andern.

Die von Vogel untersuchten Mörtel, dann der von der Ruine Weissenstein zeigen dies durchaus nicht. Obwohl alle mit Quarzsand bereitet, enthalten sie doch nur geringe Mengen von Kieselsäure, hingegen sind sie völlig mit Kohlensäure gesättigt.

Es folgt hieraus dass die Bildung von löslicher Kieselsäure durch die Einwirkung der Kohlensäure in Hintergrund gedrängt wird. Die Kohlensäure wird verhältnissmässig rasch aufgenommen, wenn sie zum Kalk hinzutreten kann; nur wo dies nicht der Fall ist, bildet sich löslicher kieselsaurer Kalk, welcher zerlegt wird, wie ich oben gezeigt habe, wenn später die Kohlensäure in reichlicherem Maasse zutreten kann, als dies Anfangs der Fall war.

Die Bildung der löslichen Kieselsäure hängt also nicht nur von einem durch Localverhältnisse bedingten Zuschlag ab, wie Vogel sagt, sondern vielmehr von den Localverhältnissen selbst. Ihre Bildung steht allerdings dem Erhärten nicht entgegen, aber ist auch nicht absolut nothwendig, was viele Analysen gezeigt haben, wie ich dies schon in meiner oben angeführten Abhandlung besprochen habe.

Fasst man alles bisher Gesagte zusammen, so ergibt sich folgendes Resultat:

Die Umwandlung, welche der Kalk im Mörtel beim Altern erleidet, ist je nach Umständen sehr verschieden. Die Kohlensäure der atmosphärischen Luft verbindet sich immer mit dem Kalke. Dies geht langsam und unvollständig vor sich, wenn der Luftzutritt beschränkt ist, so dass wir meist im Innern alter Mauern krystallinischen, halbkohlensauren Kalk ($2\,CaO,HOCO_2$) finden.

Kann aber Kohlensäure in reichlichem Maasse zutreten, was am leichtesten durch die Feuchtigkeit geschieht, da durch das Wasser

---

[1]) Was schon Petzhold in seiner Abhandlung über das chemische Aufeinanderwirken der Kalkerde und Kieselsäure im Mörtel (Journal f. prakt. Chemie. Bd. 16, 91) entschieden dargethan hat.

die Kohlensäure gelöst und in das Innere der Mauer geführt wird, so geht die Umwandlung rasch vor sich; es wird neutraler, kohlensaurer Kalk gebildet.

Wenn auch anfangs die Kohlensäuerung zur Festigkeit des Mörtels beiträgt, so ist dies, wenn einmal die Bildung des neutralen, kohlensauren Kalkes beginnt, nicht mehr der Fall; ja es wird durch diese Bildung die Festigkeit einer Mauer sogar beeinträchtigt.

War der Mörtel mit Quarzsand bereitet, so kann sich kieselsaurer Kalk bilden. Diese Bildung wird aber durch die Einwirkung der Kohlensäure in den Hintergrund gedrängt; ja wenn schon kieselsaurer Kalk gebildet war, und es tritt später eine grosse Menge Luft (also auch Kohlensäure) zu, so wird dieser wieder zerlegt und die Kieselsäure als solche abgeschieden.
